

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 March 2001 (13.03.01)	
International application No. PCT/EP00/06458	Applicant's or agent's file reference M/40080-PCT
International filing date (day/month/year) 07 July 2000 (07.07.00)	Priority date (day/month/year) 09 July 1999 (09.07.99)
Applicant BOECKH, Dieter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
25 January 2001 (25.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

 Patentanwälte
 Reitstötter, Kinzebach & Part.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

 NOTIFICATION CONCERNING
 SUBMISSION OR TRANSMITTAL
 OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

Sternwartstr. 4 D-81633 München

 KINZEBACH, Werner
 Reitstötter, Kinzebach & Partner
 Sternwartstrasse 4
 D-81679 München
 ALLEMAGNE

Eing. 04 Dez. 2000

Ludwigsplatz 4 D-82054 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 17 November 2000 (17.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference M/40080-PCT	
International application No. PCT/EP00/06458	International filing date (day/month/year) 07 July 2000 (07.07.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 09 July 1999 (09.07.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT-receiving Office	Date of receipt of priority document
09 July 1999 (09.07.99)	199 32 144.2	DE	04 Sept 2000 (04.09.00)

 The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Calomnets
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Masson

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/04257
PCT/EP00/0645

(5)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To: KINZEBACH, Werner
Reitstötter, Kinzebach & Partner
Sternwartstrasse 4
D-81679 München
ALLEMAGNE

Reitstötter, Kinzebach & Partner

Eing. 29. Jan. 2001

Sternwartstr. 4 D-81679 München

IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year) 18 January 2001 (18.01.01)		
Applicant's or agent's file reference M/40080-PCT		
International application No. PCT/EP00/06458	International filing date (day/month/year) 07 July 2000 (07.07.00)	Priority date (day/month/year) 09 July 1999 (09.07.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 18 January 2001 (18.01.01) under No. WO 01/04257

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 06 AUG 2001

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40080-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06458	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D17/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 25/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 02.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Giese, H-H Tel. Nr. +49 89 2399 8488 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-27 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 eingegangen am 03/05/2001 mit Schreiben vom 30/04/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung, Seiten:
 - ☐ Ansprüche, Nr.:
 - ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06458

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-11
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-11 falls neu
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Zitierte Dokumente

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

D1: FR-A-2 774 390
D2: US-A-3 681 248
D4: WO-A-97/24178
D5: US-A-3 966 902
D7: DE-A-2 360 384
D8: DE-A-43 21 205

2. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

- 2.1. Der vorliegende Anspruch 1 definiert eine Mikrokapselzubereitung enthaltend Mikrokapseln eines mittleren Durchmessers von 1-100 µm aus einem Kern bestehend ausschließlich aus hydrophobem Material und aus einer Kapselhülle bestehend aus einem Polymerisat. Das Polymerisat enthält mindestens 1% eines kationogenen Monomers und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomers wobei eine Bindung sauer hydrolysierbar ist. Die Polymerisation findet statt in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion. Im Hinblick auf das Dokument D8 (siehe Seite 2, Zeile 23 bis 58; Seite 3, Z. 46 bis Seite 4, Zeile 65; Seite 5, Zeile 43-48 und 61-64, Beispiele, Ansprüche) des Standes der Technik erfüllt der Sachverhalt des Anspruchs 1 der vorliegenden Anmeldung nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.
- 2.2. Der vorliegende Anspruch 7 der vorliegenden Anmeldung definiert die Verwendung dieser Mikrokapselzubereitungen in Waschmittel für Textilien und Reinigungsmittel für nicht-textile Oberflächen, die Haut oder Haare. In Dokument D8 wird auf Seite 5, Zeile 42-60 auf die Verwendung der Mikrokapselzubereitungen hingewiesen.

Im Hinblick auf das Dokument D8 des Standes der Technik erfüllt der Sachverhalt des Anspruchs 7 der vorliegenden Anmeldung nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

- 2.3. Der vorliegende unabhängige Anspruch 8 definiert eine Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung enthaltend Mikro kapseln wobei das Gewichtsverhältnis des hydrophoben Kernmaterials zur gesamten Kapsel vorzugsweise 50-98% beträgt. Bevorzugte Ausführungsformen, hier das Gewichtsverhältnis von vorzugsweise 50-98%, werden im Zuge der Prüfung auf Neuheit nicht berücksichtigt.
Deshalb erfüllt der Sachverhalt des Anspruchs 8 der vorliegenden Anmeldung Im Hinblick auf die Dokumente D1, D2 oder D5 des Standes der Technik nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.
- 2.4. Offensichtlich leisten die abhängigen Ansprüche 2-6 sowie 9 bis 11 keinen effektiven Beitrag zur Erfindung, da sie aus dem Stand der Technik hervorgehen. Deshalb erscheinen die abhängigen Ansprüche ebenfalls nicht neu (Artikel 33(2) PCT).

3. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Die vorliegende Anmeldung löst die Aufgabe eine Mikro kapseln enthaltende Wasch- und Reinigungszusammensetzung bereitzustellen, bei der der Zeitpunkt der Freisetzung des in den Mikro kapseln enthaltenen Duft- und Riechstoffs bzw. sonstiger Inhaltsstoffe genau vorherbestimmbar ist (siehe Anmeldung Seite 2, §4).

Die Lösung der Aufgabe besteht in der Destabilisierung der Kapselhülle durch eine pH-Änderung (siehe Anmeldung Seite 2, §5, letzter § und Seite 11, Z. 42 bis Seite 12, Z. 4).

Im nächsten Stand der Technik Dokument D8 wird das selbe Problem (siehe z.B. S. 2, Z. 23-26 und 55-58) mit einer Kapselhülle gelöst, die sich infolge der Einwirkung von Basen ("basenlabil") zersetzt und damit die Wirkstoffe freisetzt. Die Lösung für die in D8 gestellte Aufgabe basiert also ebenfalls auf die

gezielte pH-Änderung zur Freisetzung des Wirkstoffes.

Die Dokumente D2 (siehe dazu Spalte 1, Z. 33-70), D4 (siehe dazu S. 2, Z. 19 bis S. 3, Z. 6), D5 (siehe dazu Spalte 1, Z. 8-20 und Z. 57-68) oder D7 (siehe dazu S. 2, §1 und S. 3, §1) beschäftigen sich mit der selben oder ähnlichen Aufgabenstellung und beschreiben ebenfalls Polymerhüllsubstanzen aus den selben Monomeren.

Dementsprechend umfaßt die vorliegende Anmeldung keine erfinderische Tätigkeit nach Artikel 33(3) PCT.

4. Gewerbliche Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Die beanspruchte Erfindung erscheint gewerblich anwendbar auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen und erfüllt damit die Erfordernisse von Artikel 33(4) PCT.

Zu Punkt VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 (a)(ii) PCT werden in der Beschreibung weder die Dokumente D1, D2 sowie D4 bis D7 noch der in den Dokumenten offenbarte einschlägige Stand der Technik angegeben.
2. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1(a)(ii) PCT wurden für den auf Seiten 1 und 2 der Beschreibung dargestellten Stand der Technik keine Fundstelle angegeben.
3. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1.(a)(iii) PCT erfolgte keine Anpassung der Beschreibung an den unabhängigen Anspruch 1, der die Lösung für die gestellte technische Aufgabe wiedergibt.

Patentansprüche

- 5 1. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln eines mittleren Durchmessers von 1 bis 100 µm mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte
- 10 Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält, wobei die Mikrokapseln durch Polymerisation eines die Kapselhülle konstituierenden Monomergemisches in der Ölphase einer stabilen Öl-
- 15 in-Wasser-Emulsion erhältlich sind.
2. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den kationogenen Monomeren um Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder Aminoalkyl(meth)acrylamide handelt.
- 20 3. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit sauer hydrolysierbarer Bindung um Alkylenbis(meth)acrylamide handelt.
- 25 4. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst.
- 30 5. Mikrokapselzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen unter Bleichaktivatoren, Schaumdämpfern, optischen Aufhellern und Enzymen ausgewählten Bestandteil umfasst.
- 35 6. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in sprühgetrockneter Form.
7. Verwendung einer Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Waschmitteln für Textilien und Reinigungsmitteln für nicht-textile Oberflächen, die Haut oder
- 40 Haare.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer
- 45 Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesät-

2

5 tigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des hydrophoben Kernmaterials zur gesamten Kapsel vorzugsweise 50 bis 98 % beträgt.

10 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei es sich bei den anionogenen Monomeren um ethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Monocarbonsäuren oder C₄-C₆-Dicarbonsäuren oder Halbester oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter C₄-C₆-Dicarbonsäuren handelt.

15 10. Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit basisch hydrolysierbarer Bindung um Anhydride monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren handelt.

20 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, außerdem enthaltend wenigstens einen Bestandteil, der ausgewählt ist unter Tensiden und/oder Gerüstsubstanzen.

25

30

35

40

45

VERTI

ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40080-PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06458	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09/07/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFTEN		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C11D B01J A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6. August 1999 (1999-08-06) Seite 10, Zeile 23 - Zeile 27; Ansprüche 1,5,6; Beispiel 1 ---	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5,8,10,15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18. August 1978 (1978-08-18) Zusammenfassung --- -/-	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

**&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; LANGLEY JOHN GRAHAM (GB); MISTRY KISHOR KUMAR) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-9; Beispiele ---	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29. Juni 1976 (1976-06-29) Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 65 Ansprüche 1,6; Beispiele 8,10,17,18,32 Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 15 ---	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31. Oktober 1991 (1991-10-31) Seite 36, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiel 8; Tabellen A,C ---	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12. Juni 1974 (1974-06-12) Ansprüche; Beispiele ---	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5. Januar 1995 (1995-01-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 44 - Zeile 48; Ansprüche 1-5; Beispiele Seite 5, Zeile 61 - Zeile 64 -----	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06458

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2774390	A	06-08-1999	AU 2170399 A	16-08-1999
			WO 9938946 A	05-08-1999
US 3681248	A	01-08-1972	US 3772215 A	13-11-1973
			JP 51006726 B	02-03-1976
			JP 53039275 B	20-10-1978
			US 3576760 A	27-04-1971
			US 3660071 A	02-05-1972
JP 53094274	A	18-08-1978	NONE	
WO 9724178	A	10-07-1997	AU 1203797 A	28-07-1997
US 3966902	A	29-06-1976	US 3886125 A	27-05-1975
WO 9115947	A	31-10-1991	US 5073296 A	17-12-1991
			US 5084208 A	28-01-1992
			US 5169622 A	08-12-1992
			US 5169623 A	08-12-1992
			AU 636743 B	06-05-1993
			AU 7565391 A	11-11-1991
			CA 2080014 A	18-10-1991
			DE 69124093 D	20-02-1997
			DE 69124093 T	03-07-1997
			EP 0524973 A	03-02-1993
			JP 3057098 B	26-06-2000
			US 5130121 A	14-07-1992
			US 5252324 A	12-10-1993
			US 5252325 A	12-10-1993
DE 2360384	A	12-06-1974	CH 594444 A	13-01-1978
			AR 199710 A	23-09-1974
			AU 6297773 A	29-05-1975
			BE 808034 A	15-03-1974
			DD 110181 A	12-12-1974
			ES 420930 A	01-04-1976
			FR 2208716 A	28-06-1974
			GB 1436355 A	19-05-1976
			JP 49086525 A	19-08-1974
			NL 7316576 A	06-06-1974
			SU 529804 A	25-09-1976
			US 4021364 A	03-05-1977
			ZA 7309171 A	27-11-1974
DE 4321205	A	05-01-1995	FR 2706784 A	30-12-1994
			GB 2280164 A,B	25-01-1995
			JP 7144126 A	06-06-1995
			US 5596051 A	21-01-1997

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference M/40080-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06458	International filing date (day/month/year) 07 July 2000 (07.07.00)	Priority date (day/month/year) 09 July 1999 (09.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/00, 3/37, 3/50, B01J 13/14, A61K 7/46		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:
 - ☒ Basis of the report
 - ☐ Priority
 - ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - ☐ Lack of unity of invention
 - ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - ☐ Certain documents cited
 - ☒ Certain defects in the international application
 - ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 January 2001 (25.01.01)	Date of completion of this report 02 August 2001 (02.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06458

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-27, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-11, filed with the letter of 30 April 2001 (30.04.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-11 if novel	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**1. Cited documents**

Reference is made to the following documents:

D1: FR-A-2 774 390
D2: US-A-3 681 248
D4: WO-A-97/24178
D5: US-A-3 966 902
D7: DE-A-23 60 384
D8: DE-A-43 21 205.

2. Novelty (PCT Article 33(2))

2.1 The present Claim 1 defines a microcapsule preparation containing microcapsules with an average diameter of 1-100 μm consisting of a core comprising exclusively hydrophobic material and a capsule shell comprising a polymer. The polymer contains at least 1% of a cationogenic monomer and/or multiple ethylenically unsaturated monomers, it being possible to hydrolyse one bond by acid. Polymerisation takes place in the oil phase of a stable oil-in-water emulsion.

In view of document D8 (see page 2, lines 23-58; page 3, line 46 to page 4, line 65; page 5, lines 43-48 and 61-64; the examples; and the claims) of the prior art, the substantive matter of Claim 1 of the present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2).

- 2.2. Claim 7 of the present application defines the use of said microcapsule preparation in detergents for textiles and in cleaning agents for non-textile surfaces, skin or hair. In document D8 reference is made on page 5, lines 42-60 to the use of microcapsule preparations.

In view of document D8 of the prior art, the substantive matter of Claim 7 of the present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2).

- 2.3. The present independent Claim 8 defines a detergent and cleaning agent composition containing microcapsules, the weight ratio of the hydrophobic core material to the entire capsule being preferably 50-98%. Preferred embodiments, i.e. the weight ratio of preferably 50-98%, are not taken into consideration for the examination of novelty.

Consequently, the substantive matter in Claim 8 of the present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2) in view of documents D1, D2 and D5 of the prior art.

- 2.4. Dependent Claims 2-6 and 9-11 clearly make no effective contribution to the invention, since they are known from the prior art. Consequently, the

dependent claims also appear to lack novelty (PCT Article 33(2)).

3. **Inventive step** (PCT Article 33(3))

The present application solves the problem of preparing a detergent and cleaning composition containing microcapsules, it being possible to precisely predetermine the point at which the aromatic or fragrant agent, or other ingredients contained in the microcapsules are released (see the application, page 2, fourth paragraph).

The solution to the problem consists in destabilising the capsule shell by altering the pH (see the application, page 2, fifth paragraph, the last paragraph and page 11, line 42 to page 12, line 4).

In the closest prior art, document D8, the same problem (see, for example, page 2, lines 23-26 and 55-58) is solved using a capsule shell which, under the effect of bases ("base labile"), decomposes, thus releasing the active ingredients. The solution to the problem posed in D8 is therefore also based on a specific change in pH to release the active ingredient.

Documents D2 (see column 1, lines 33-70), D4 (see page 2, line 19 to page 3, line 6), D5 (see column 1, lines 8-20 and 57-68) and D7 (see page 2, first paragraph and page 3, first paragraph) address the same or similar problems and likewise describe polymer shell substances made of the same monomers.

Consequently, the present application does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

4. **Industrial applicability** (PCT Article 33(4))

The claimed invention appears to be industrially applicable in the field of detergent and cleaning agent compositions and therefore meets the requirements of PCT Article 33(4).

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1, D2 or D4 to D7, nor the relevant prior art disclosed therein.
2. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), no source was indicated for the prior art referred to on pages 1 and 2 of the description.
3. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii), the description has not been brought into line with independent Claim 1, which specifies the solution to the technical problem of interest.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/06458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C11D B01J A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 August 1999 (1999-08-06) page 10, line 23 - line 27; claims 1,5,6; example 1	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1 August 1972 (1972-08-01) claims 1-6; examples 1-5,8,10,15	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18 August 1978 (1978-08-18) abstract	1,2
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2000

Date of mailing of the international search report

10/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

11

PCT/EP 00/06458

1

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat I Application No

PCT/EP 00/06458

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2774390	A	06-08-1999	AU 2170399 A	16-08-1999
			WO 9938946 A	05-08-1999
US 3681248	A	01-08-1972	US 3772215 A	13-11-1973
			JP 51006726 B	02-03-1976
			JP 53039275 B	20-10-1978
			US 3576760 A	27-04-1971
			US 3660071 A	02-05-1972
JP 53094274	A	18-08-1978	NONE	
WO 9724178	A	10-07-1997	AU 1203797 A	28-07-1997
US 3966902	A	29-06-1976	US 3886125 A	27-05-1975
WO 9115947	A	31-10-1991	US 5073296 A	17-12-1991
			US 5084208 A	28-01-1992
			US 5169622 A	08-12-1992
			US 5169623 A	08-12-1992
			AU 636743 B	06-05-1993
			AU 7565391 A	11-11-1991
			CA 2080014 A	18-10-1991
			DE 69124093 D	20-02-1997
			DE 69124093 T	03-07-1997
			EP 0524973 A	03-02-1993
			JP 3057098 B	26-06-2000
			US 5130121 A	14-07-1992
			US 5252324 A	12-10-1993
			US 5252325 A	12-10-1993
DE 2360384	A	12-06-1974	CH 594444 A	13-01-1978
			AR 199710 A	23-09-1974
			AU 6297773 A	29-05-1975
			BE 808034 A	15-03-1974
			DD 110181 A	12-12-1974
			ES 420930 A	01-04-1976
			FR 2208716 A	28-06-1974
			GB 1436355 A	19-05-1976
			JP 49086525 A	19-08-1974
			NL 7316576 A	06-06-1974
			SU 529804 A	25-09-1976
			US 4021364 A	03-05-1977
			ZA 7309171 A	27-11-1974
DE 4321205	A	05-01-1995	FR 2706784 A	30-12-1994
			GB 2280164 A,B	25-01-1995
			JP 7144126 A	06-06-1995
			US 5596051 A	21-01-1997

33

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 28 and 29).



3

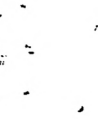
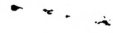
We claim:

- 5 1. A microcapsule formulation comprising microcapsules having a
core of a hydrophobic material and a capsule shell of an
addition polymer containing in copolymerized form at least 1%
by weight of cationogenic monomers and/or polyethylenically
10 via successive chemical bonds of which at least one bond is
acid-hydrolyzable.
2. A microcapsule formulation as claimed in claim 1, wherein
said cationogenic monomers comprise aminoalkyl
15 (meth)acrylates and/or aminoalkyl(meth)acrylamides.
3. A microcapsule formulation as claimed in claim 1 or 2,
wherein said polyethylenically unsaturated monomers having an
acid-hydrolyzable bond comprise alkylenebis(meth)acrylamides.
20
4. A microcapsule formulation as claimed in any of the preceding
claims, wherein said hydrophobic material comprises at least
one fragrance or perfume.
- 25 5. A microcapsule formulation as claimed in any of the preceding
claims, wherein said hydrophobic material comprises at least
one constituent selected from bleach activators, foam
suppressants, optical brighteners, and enzymes.
- 30 6. A microcapsule formulation comprising microcapsules having a
core of a hydrophobic material, which comprises at least one
fragrance or perfume, and a shell of an addition polymer
containing in copolymerized form at least 1% by weight of
anionogenic monoethylenically unsaturated monomers and/or
35 polyethylenically unsaturated monomers whose unsaturated
sites are connected via successive chemical bonds of which at
least one bond is base-hydrolyzable.
7. A microcapsule formulation as claimed in claim 6, wherein
40 said anionogenic monomers comprise ethylenically unsaturated
C₃-C₆ monocarboxylic acids or C₄-C₆ dicarboxylic acids or
monoesters or intramolecular anhydrides of ethylenically
unsaturated C₄-C₆ dicarboxylic acids.

45

Revised

8. A microcapsule formulation as claimed in claim 6 or 7, wherein said polyethylenically unsaturated monomers having a base-hydrolyzable bond comprise anhydrides of monoethylenically unsaturated C₃-C₆ monocarboxylic acids.
- 5 9. A microcapsule formulation as claimed in any of the preceding claims, in spray-dried form.
- 10 10. The use of a microcapsule formulation as claimed in any of the preceding claims in a laundry detergent for textiles or a cleaning product for nontextile surfaces, skin or hair.
- 15 11. A laundry detergent or cleaning product composition comprising microcapsules having a core of a hydrophobic material, which comprises at least one fragrance or perfume, and a shell of an addition polymer containing in copolymerized form either
- 20 (i) at least 1% by weight of anionogenic monoethylenically unsaturated monomers and/or polyethylenically unsaturated monomers whose unsaturated sites are connected via successive chemical bonds of which at least one bond is base-hydrolyzable; or
- 25 (ii) at least 1% by weight of cationogenic monoethylenically unsaturated monomers and/or polyethylenically unsaturated monomers whose unsaturated sites are connected via successive chemical bonds of which at least one bond is acid-hydrolyzable.
- 30 12. A composition as claimed in claim 11, further comprising at least one constituent selected from surfactants and/or builders.
- 35
- 40
- 45



Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wobei die Mikrokapseln in ihrem Kern ein hydrophobes Material und insbesondere einen Duft- oder Riechstoff enthalten.

Die meisten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten Duft- oder Riechstoffe, um den Zusammensetzungen selbst oder den damit behandelten Textilien oder Oberflächen einen angenehmen Duft zu verleihen. Bei den Duft- oder Riechstoffen handelt es sich meist um Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen, die mehr oder weniger gegenüber verschiedenen Chemikalien oder Oxidation empfindlich sind. Es kann daher zu unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel, wie z.B. Tensiden oder Bleichmitteln, kommen, wodurch der Riechstoff zersetzt und/oder die Geruchsnote verändert wird. Ein weiteres Problem stellt die bisweilen hohe Flüchtigkeit der Duft- oder Riechstoffe dar, die dazu führt, dass ein Großteil der ursprünglich dem Wasch- oder Reinigungsmittel beigemischten Riechstoffmenge sich bereits vor dem Anwendungszeitpunkt verflüchtigt hat. Zur Überwindung der angesprochenen Probleme ist bereits vorgeschlagen worden, die Duft- oder Riechstoffe in mikroverkapselter Form in die Wasch- oder Reinigungsmittel einzuarbeiten.

So offenbart die US 5 188 753 eine Detergenzzusammensetzung, die neben oberflächenaktiven Substanzen Riechstoffteilchen enthält, die einen in einem festen Kern aus Polyethylen, Polyamid, Polystyrol oder dergleichen dispergierten Riechstoff enthalten, wobei die Teilchen in einer zerbrechlichen Hülle aus z.B. Harnstoffformaldehydharzen eingekapselt sind. Die Kapseln zerbrechen bei mechanischer Einwirkung und setzen dabei den eingeschlossenen Riechstoff frei. Es ist unklar, ob die Kapseln bereits beim Wasch- oder Reinigungsvorgang oder bei der späteren Handhabung der behandelten Textilien oder Oberflächen zerbrechen.

Nachteilig bei den bekannten, durch mechanische Einwirkung zerstörbaren Kapseln ist, dass die Freisetzung des darin enthaltenen Duft- oder Riechstoffs nur schwer kontrollierbar ist und von mehr oder weniger zufälligen Einflüssen abhängt. So kann es passieren, dass ein Großteil des enthaltenen Duft- oder Riechstoffs vorzeitig, z.B. bei der Herstellung oder Verarbeitung pulverförmiger

2

Waschmittel, freigesetzt wird oder dass ein Großteil der Mikrokapseln unverändert mit der verbrauchten Waschflotte in das Abwasser gelangen, ohne ihren Inhalt freigegeben zu haben.

- 5 Die DE 43 21 205 offenbart Mikrokapseln, deren Schale 1 bis 100 Gew.-% bestimmter Carbonsäureanhydride enthält. Das hydrophobe Kernmaterial besteht z. B. aus einem Klebharz.

Aus der EP 0 839 902 sind Bleichhilfsmittel enthaltende Mikrokap-
10 seln bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mikrokap-
selzubereitungen oder Mikrokapseln enthaltende Wasch- oder Reini-
gungsmittel bereitzustellen, bei denen der Zeitpunkt der Freiset-
15 zung des in den Mikrokapseln enthaltenen Duft- oder Riechstoffs
bzw. sonstiger Inhaltsstoffe genau vorherbestimmbar ist.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Mikrokapseln ge-
löst wird, deren Kapselhüllen durch eine pH-Änderung destabili-
20 siert werden.

Die Erfindung betrifft daher eine Mikrokapselzubereitung, welche
Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und
einer Kapselhülle aus einem Polymerisat enthält, das in einpoly-
25 merisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/
oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesät-
tigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen ver-
bunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar
ist, enthält.

30 In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Mikrokapsel-
zubereitung, welche Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hy-
drophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff
umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat enthält, das
35 in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene mono-
ethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch
ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinan-
derfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens
eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält.

40 Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Wasch- oder Reini-
gungsmittelzusammensetzung, welche eine vorstehende Mikrokapsel-
zubereitung enthält.

45 Die erfindungsgemäß verwendeten Mikrokapseln zeichnen sich da-
durch aus, dass ihre Kapselhülle durch eine pH-Änderung, z.B.
durch Überführen der Mikrokapseln in ein saures bzw. basisches

3

Medium, destabilisiert werden kann. Die Destabilisierung kann durch eine Erhöhung der Löslichkeit der Kapselhülle unter Ausbildung ionischer Stellen oder den Wegfall einer Vernetzung oder eine Kombination beider Wirkungsweisen bewirkt werden.

5

Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form anionogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung enthält, werden im Folgenden kollektiv als "basenlabile"

10 Mikrokapseln bezeichnet. Derartige Mikrokapseln weisen im leicht sauren und neutralen pH-Bereich eine maximale Stabilität auf, während sie im basischen pH-Bereich destabilisiert werden.

Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung enthält, werden im Folgenden kollektiv als "säurelabile" Mikrokapseln bezeichnet. Derartige Mikrokapseln weisen im leicht basischen und neutralen pH-Bereich

20 maximale Stabilität auf, während sie im sauren pH-Bereich destabilisiert werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydrophoben Material, das gemäß bestimmter Aspekte der Erfindung einen Duft- oder Riech-

25 stoff umfasst, um ein bei 20 °C flüssiges Öl oder ein im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C schmelzbares Material, das bei dieser Temperatur nur mäßig oder nicht in Wasser löslich ist und eine Emulsion bildet. Vorzugsweise beträgt der Verteilungskoeffizient $\log_{10} P_{OW}$ des hydrophoben Materials zwischen Octanol und Wasser
30 mehr als 0,5, insbesondere mehr als 1,0. Bildet das hydrophobe Material im angegebenen Temperaturbereich kein flüssiges in Wasser emulgierbares Öl, so kann die Löslichkeit in der wässrigen Phase z.B. durch Zusatz von Elektrolyten, wie Salzen, z.B. Alkalisulfaten, wie Natriumsulfat, sowie den entsprechenden Silikaten
35 oder Phosphaten, verringert werden.

Als hydrophobe Materialien sind prinzipiell alle Stoffe oder Gemische einsetzbar, die sich bei Temperaturen zwischen ihrem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt von Wasser in Wasser emulgieren

40 lassen. Hierzu zählen alle Arten von Ölen, wie Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle. Typische Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetra-
45 chlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöle. Es können auch hydrophobe Materialien mit hohem Siedepunkt verwendet werden, z.B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diisohexylphthalat,

- Diocetylphthalat, Alkyl-naphthalin, Dodecylbenzol, Terphenyl und teilweise hydrierte Terphenyle. Es können auch Polymere als hydrophobes Kernmaterial verwendet werden, sofern sich die Polymere in Wasser emulgieren lassen. Diese Voraussetzung ist im Allgemeinen dann erfüllt, wenn die Glas-temperatur der Polymeren unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Polymerisate in Wasser emulgiert werden. Beispiele hierfür sind Homo- oder Copolymerisate von C₁-C₂₀-Alkylacrylaten, Homo- oder Copolymerisate von C₃-C₂₀-Methacrylaten, Copolymerisate von Styrol und Styrol-derivaten mit Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Polyester, oligomere Polyolefine auf Basis von Ethylen, Propylen oder iso-Butylen, Polyamide und Polycarbonate mit hydrophobem Charakter. Geeignet sind beispielsweise Polybutylacrylat, Polyethylhexylacrylat, Poly(styrol-co-n-butylacrylat) und kalt polymerisiertes Poly(styrol-co-butadien). Als hydrophobes Material können auch Gemische mehrerer der beschriebenen Materialien und Gemische niedermolekularer hydrophober Materialien mit in Wasser emulgierbaren Polymeren verwendet werden.
- 20 Unter einem Duft- oder Riechstoff werden alle organischen Substanzen verstanden, die eine gewünschte olfaktorische Eigenschaft aufweisen und im Wesentlichen nicht toxisch sind. Hierzu zählen alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen oder in der Parfümerie verwendeten Duft- oder Riechstoffe. Es kann sich um Verbindungen natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Ursprungs handeln. Bevorzugte Duft- oder Riechstoffe können den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ester zugeordnet werden. Zu den Duft- oder Riechstoffen zählen auch natürliche Extrakte und/oder Essenzen, die komplexe Gemische von Bestandteilen enthalten können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patchuli, Balsamessenz, Sandelholzöl, Pinienöl und Zedernöl.

- Nicht einschränkende Beispiele synthetischer und halbsynthetischer Duft- oder Riechstoffe sind: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, α -Ionon, β -Ionon, γ -Ionon, α -Isomethylionon, Methylcedrylon, Methyl-dihydrojasmonat, Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-ke-ton, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, 4-Acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-indan, Hydroxyphenylbutanon, Benzophenon, Methyl- β -naphthyl-ke-ton, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan, 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl-indan, 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 10-Undecen-1-al, iso-Hexenyl-cyclohexyl-carboxaldehyd, Formyl-tricyclodecan, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylanthranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von

5

Phenyl-acetaldehyd und Indol, 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, Ethylvanillin, Heliotropin, Hexylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyd, 2-Methyl-2-(-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, Cumarin, Decalacton- γ , Cyclopentadecanolid, 16-Hydroxy-9-hexadecensäure-lacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran, β -Naphthol-methylether, Ambroxan, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan, Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, Caryophyllenalkohol, Tricyclodecenylpropionat, Tricyclodecenylacetat, Benzylsalicylat, Cedrylacetat und tert-Butyl-cyclohexylacetat.

Besonders bevorzugt sind: Hexylzimtaldehyd, 2-Methyl-3-(-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, Benzylsalicylat, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, para-tert-butyl-cyclohexylacetat, Methyl-dihydro-jasmonat, β -Naphthol-methylether, Methyl- β -naphthylketon, 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaphtho[2,1b]furan, Anisaldehyd, Cumarin, Cedrol, Vanillin, Cyclopentadecanolid, Tricyclodecenylacetat und Tricyclodecenylpropionate.

Andere Duftstoffe sind ätherische Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, wie z.B. Perubalsam, Olibanum Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskat, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Weitere geeignete Duftstoffe sind umfassen: Phenylethyl-alkohol, Terpeneol, Linalool, Linalyl Acetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol-acetat, Benzylacetat und Eugenol.

Die Duft- oder Riechstoffe können als Reinsubstanzen oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Der Duft- oder Riechstoff kann als alleiniges hydrophobes Material den Kern der Mikrokapseln bilden. Alternativ können die Mikrokapseln neben dem Duft- oder Riechstoff ein weiteres hydrophobes Material enthalten, in dem der Duft- oder Riechstoff gelöst oder dispergiert ist. So ist z.B. bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Duft- oder Riechstoffen der Einsatz eines bei Raumtemperatur flüssigen hydrophoben Materials als Löse- oder Dispergiermittel von Vorteil. Ebenso kann zur Erhöhung der Hydrophobie dieses Duft- oder Riechstoffs diesem ein Öl beigefügt werden.

6

Vorzugsweise macht der Duft- oder Riechstoff oder das Gemisch von Duft- oder Riechstoffen 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-%, des hydrophoben Kernmaterials aus.

- 5 Bevorzugte hydrophobe Materialien sind außerdem solche, die als Aktivstoffe in einer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung wirken und als solche oder im Gemisch mit anderen hydrophoben Substanzen in Wasser emulgierbar sind. Es handelt sich z. B. um Bleichaktivatoren, Schaumdämpfer, optische Aufheller, Enzyme bzw.
- 10 Enzymmischungen oder Gemische der genannten Aktivstoffe mit anderen hydrophoben Substanzen.

Beispiele für verwendbare Bleichaktivatoren sind unter anderem N-Octanoylcaprolactam, N-Octanoyliminodiacetonitril, O-Octanoyl-

15 acetonoxim und Isopropenylacetat.

Beispiele für verwendbare Schaumdämpfer sind unter anderem Paraffine, Fettsäureester oder organische Polysiloxane.

- 20 Beispiele für verwendbare optische Aufheller sind unter anderem Bis(styryl)bisphenyle, Aminocumarine und von Ciba-Geigy unter der Bezeichnung Tinopal® erhältliche optische Aufheller.

Beispiele für verwendbare Enzyme sind Lipasen wie Lipolase® und

25 Lipolase Ultra®, die von Novo Nordisk erhältlich sind.

- Die Kapselhülle der basenlabilen Mikro kapseln der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%,
- 30 insbesondere mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar
- 35 ist, enthält. Anionogene Monomere werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet.

- 40 Unter anionogenen Monomeren werden Monomere verstanden, die Seitengruppen aufweisen, welche im sauren und neutralen pH-Bereich ungeladen vorliegen, im basischen pH-Bereich jedoch anionischen Ladungscharakter aufweisen. Der Übergang vom ungeladenen Zustand zum Zustand mit anionischem Ladungscharakter kann durch Depro-
- 45 nierung oder Hydrolyse oder durch kombinierte Deprotonierung/Hydrolyse erfolgen. Beispiele geeigneter anionogener Monomere sind

ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren.

- Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren weisen im
5 Allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele lassen sich Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure und dergleichen aufführen. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren weisen im Allgemeinen 4 bis 20,
10 vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele lassen sich Maleinsäure, Mono- und Di-(C₁-C₁₂)-alkylmaleinsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure, Fumarsäure, Citrakonsäure und Methylenmalonsäure aufführen. Die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren können auch in Form ihrer Halbestere mit
15 z.B. C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₁-C₆-Alkanolen vorliegen, wie z.B. Maleinsäuremono(C₁-C₆)-alkylester. Weiterhin sind die intramolekularen Anhydride der genannten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren geeignet. Intramolekulare Anhydride von Dicarbonsäuren sind z.B. Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid und Citrakonsäureanhydrid. Wird Maleinsäureanhydrid verwendet, wird es vorteilhafterweise in einer Menge von mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, eingesetzt.
- 25 Durch die im basischen Medium erfolgende Umwandlung der einpolymerisierten anionogenen Monomereinheiten in Einheiten mit einer vollen Anionenladung oder einem Vielfachen davon wird die Löslichkeit der Kapselhülle stark erhöht. Die Kapselhülle wird dadurch teilweise angelöst beziehungsweise vollständig aufgelöst,
30 wobei die Mikrokapseln ihren Inhalt spontan freigeben oder bei geringer mechanischer Belastung zerbrechen. Während die Deprotonierung der monoethylenisch ungesättigten Mono- beziehungsweise Dicarbonsäuren relativ rasch erfolgt, verläuft die Hydrolyse der intramolekularen Dicarbonsäureanhydride unter Bildung anionischer
35 Stellen vergleichsweise langsam. Durch geeignete Auswahl der anionogenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren kann daher die Geschwindigkeit der Destabilisierung der Mikrokapseln gezielt gesteuert werden.
- 40 Unter einer basisch hydrolysierbaren Bindung wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eine Bindung verstanden, die in wässriger Lösung durch Einwirkung einer Base, z.B. im pH-Bereich von 8 bis 14, hydrolysiert wird. Vorzugsweise handelt es sich bei der basisch hydrolysierbaren Bindung um eine Carbonsäureanhydridbin-
45 dung.

8

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung sind demzufolge die intermolekularen Anhydride monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit im Allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. Es kann sich um symmetrische oder unsymmetrische Anhydride der ungesättigten Monocarbonsäuren handeln. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Vinylbenzoesäure und dergleichen. Es kommen auch die symmetrischen oder unsymmetrischen Anhydride von Halbestern monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren in Betracht. Bevorzugt sind Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und 4-Vinylbenzoesäureanhydrid.

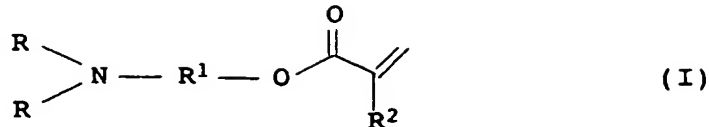
Die einpolymerisierten Einheiten der mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung wirken als temporäre Vernetzer, deren vernetzende Wirkung durch Hydrolyse einer Bindung im basischen Milieu aufgehoben wird, wodurch die Kapselhülle destabilisiert wird.

Säurelabile Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung weisen eine Kapselhülle aus einem Polymerisat auf, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält. Kationogene Monomere werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet.

Unter kationogenen Monomeren werden Monomere verstanden, die Seitengruppen aufweisen, welche bei basischem und neutralem pH ungeladen vorliegen, im sauren pH-Bereich jedoch kationischen Ladungscharakter annehmen. Der Übergang vom ungeladenen Zustand zu einem Zustand mit kationischem Ladungscharakter erfolgt z.B. durch Protonierung.

Geeignete kationogene Monomere sind z.B. Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder Aminoalkyl(meth)acrylamide. Die Aminoalkyl(meth)acrylate weisen z.B. die Formel I auf

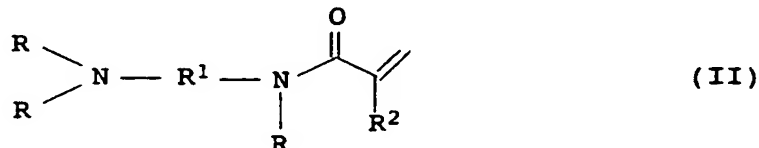
9



5

worin die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl oder Polyoxy(C₁-C₄)alkylen mit 2 bis 500 Alkyleneinheiten stehen oder zwei Reste R zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, vorzugsweise gesättigten, Ring bilden; R¹ für C₁-C₁₈-Alkylen, vorzugsweise C₂-C₆-Alkylen steht und R² für Wasserstoff oder Methyl steht. Die Aminoalkyl(meth)acrylamide weisen z.B. die Formel II auf

15



20

worin R, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung besitzen. Geeignete Beispiele sind N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 2-tert.-Butylaminoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat, 3-Dimethylaminoneopentylacrylat.

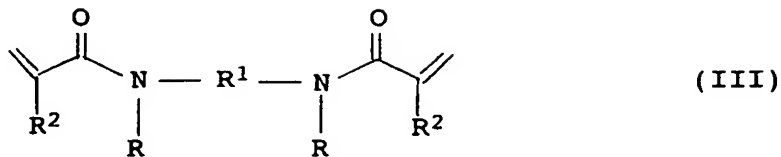
Die Aminoalkyl(meth)acrylate beziehungsweise Aminoalkyl(meth)acrylamide werden im sauren pH-Bereich an der Aminogruppe leicht protoniert, wodurch die Löslichkeit der sie enthaltenden Polymerisate im wässrigen Medium erhöht wird. Dies führt zu einer Destabilisierung der Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem derartigen Polymerisat.

Eine sauer hydrolysierbare Bindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Bindung, die in wässriger Lösung durch eine verdünnte Säure, z.B. bei einem pH von 2 bis 7, hydrolysiert wird. Vorzugsweise handelt es sich bei der sauer hydrolysierbaren Bindung um eine Carbonsäureamidbindung.

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung sind Alkylenbis(meth)acrylamide. Vorzugsweise weisen die Alkylenbis(meth)acrylamide die Formel III auf,

45

10



5

worin R, R¹ und R² die bereits angegebenen Bedeutungen haben. Geeignete Beispiele sind N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Hexamethylen-bis-methacrylamid.

10

Die einpolymerisierten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung wirken als temporäre Vernetzer, deren vernetzende Wirkung im sauren Medium durch Hydrolyse aufgehoben wird, wodurch die Kapselhülle der Mikrokapseln

15 destabilisiert wird.

Das die Kapselhülle bildende Polymerisat kann neben dem vorstehend angesprochenen Monomeren weitere Monomere in einpolymerisierter Form enthalten. Geeignete Polymerisate enthalten in ein-

20 polymerisierter Form:

- 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 10 bis 100 Gew.-%, der vorstehend erörterten anionogenen monoethylenisch ungesättigten Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist; oder
- 30 kationogenen monoethylenisch ungesättigten Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist,
- 35 - 0 bis 95 Gew.-% neutraler monoethylenisch ungesättigter Monomere,
- 0 bis 80 Gew.-% permanent vernetzend wirkender Monomere, die mindestens zwei ethylenische nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen und
- 40 - 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere,

45 wobei sich die Mengen der Monomere auf 100 Gew.-% ergänzen.

11

Bei den neutralen, d.h. nicht an- oder kationogenen, mono thyle-
nisch ungesättigten Monomeren handelt es sich beispielsweise um
Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einwertigen

- C₁-C₂₄-Alkoholen, z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat,
5 Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat,
n-Propylmethacrylat, iso-Propylacrylat, iso-Propylmethacrylat,
n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat,
n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat,
Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylacrylat,
10 Phenylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat,
2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat,
Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Palmitylacrylat,
Stearylmethacrylat und Palmitylmethacrylat; vinylaromatische
Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol, Vinylpyridin;
15 Vinylester von C₁-C₂₀-Carbonsäuren, wie Vinylacetat,
Vinylpropionat; Methacrylnitril, Methacrylamid,
N-Methylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid,
Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinyl-
cyclohexan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid,
20 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

Die neutralen monoethylenisch ungesättigten Monomere werden, so-
fern verwendet, in Mengen bis zu 95 Gew.-%, z. B. 5 bis 95
Gew.-%, vorzugsweise bis zu 90 Gew.-% verwendet. Bevorzugt

- 25 eingesetzte neutrale monoethylenisch ungesättigte Monomere sind
Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat,
Styrol, Methacrylnitril, Vinylacetat und Vinylpyridin.

Permanent vernetzend wirkende Monomere, die verwendet werden

- 30 können, sind z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich
von zweiwertigen C₂-C₂₄-Alkoholen ableiten, z.B.
Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat,
Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat,
1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat,
35 1,6-Hexandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldimethacrylat,
Divinylbenzol, Methallylmethacrylamid, Allylmethacrylat,
Allylacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacrylat,
Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriallylether,
Pentaerythrittetraacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat. So-
40 fern verwendet, werden die permanent vernetzend wirkenden Mono-
mere bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, mitverwen-
det. Die Verwendung der permanent vernetzend wirkenden Monomeren
führt dazu, dass sich die Mikrokapselwände bei Einwirkung von
wässrigen Säuren beziehungsweise Basen nicht vollständig auflö-
45 sen, sondern nur mehr oder weniger stark quellen. Durch das Quel-
len wird die Mikrokapselwand für das hydrophobe Material im Kap-
selkern durchlässiger, so dass über die Menge des eingesetzten

12

Vernetzers eine kontrollierte Freisetzung des hydrophoben Materials im Kapselkern ermöglicht wird. Größere Mengen an Vernetzer führen im Allgemeinen zu einer langsameren Freigabe des hydrophoben Kerns der Mikro kapseln.

5

Die Auflösungs- beziehungsweise Quellgeschwindigkeit der Mikro kapseln der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls durch Mitverwendung von wasserlöslichen Monomeren weiter modifiziert werden. Beispiele wasserlöslicher monoethylenisch ungesättigter Monomere sind Acrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat und Acrylnitril. Sofern verwendet, werden diese Monomere in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% verwendet.

Das Gewichtsverhältnis des hydrophoben Kernmaterials zur gesamten Kapsel beträgt vorzugsweise 50 bis 98%, insbesondere 70 bis 95%. Die Mikro kapseln weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 1 bis 100 µm, insbesondere 2 bis 50 µm auf. Der mittlere Durchmesser ist definiert als Volumenmittelwert einer Kapselgrößenverteilung, meßbar z.B. durch Fraunhoferbeugung ("Malvern Mastersizer") oder Einzelteilchenmessung in Kapillaren ("Coulter Counter").

25

Die Mikro kapseln sind durch Polymerisation eines die Kapselhülle konstituierenden Monomergemisches in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion erhältlich, wobei die Ölphase aus einem oben erörterten hydrophoben Material besteht, das gemäß bestimmter Aspekte der Erfindung wenigstens einen Duft- oder Riechstoff enthält. Dieses Herstellungsverfahren ist an sich bekannt und z.B. in der DE-A-4321205 beschrieben.

Der Kern der Mikro kapseln wird von einem in Wasser emulgierbaren hydrophoben Material gebildet. Das hydrophobe Material dient gleichzeitig als Lösungs- oder Dispergiermittel für das bei der Herstellung der Kapselhüllen durch Polymerisation eingesetzte Monomergemisch. Die Polymerisation findet dann in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion statt. Diese Emulsion erhält man, indem man beispielsweise zunächst die Monomeren und den Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls einen Polymerisationsregler in dem hydrophoben Material löst und die so erhaltene Lösung in einem wässrigen Medium mit einem Emulgator und/oder Schutzkolloid emulgiert. Man kann jedoch auch zunächst die hydrophobe Phase oder Bestandteile davon in der wässrigen Phase emulgieren und dann zur Emulsion die Monomeren oder den Polymerisationsinitiator sowie die gegebenenfalls noch mitzuverwendenden Hilfs-

13

stoffe, wie Schutzkolloide oder Polymerisationsregler zugeben. Bei einer anderen Verfahrensvariante kann man auch das hydrophobe Material und die Monomeren in Wasser emulgieren und anschließend nur noch den Polymerisationsinitiator zugeben. Da das hydrophobe

5 Material in der Emulsion möglichst vollständig mikroverkapselt werden soll, werden vorzugsweise nur solche hydrophobe Materialien eingesetzt, deren Löslichkeit in Wasser begrenzt ist. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise 5 Gew.-% nicht übersteigen. Für eine vollständige Verkapselung des hydrophoben Materials in der

10 Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion ist es zweckmäßig, die Monomeren entsprechend ihrer Löslichkeit im hydrophoben Material auszuwählen. Während die Monomeren im Öl im Wesentlichen löslich sind, entstehen daraus bei der Polymerisation in den einzelnen Öltröpfchen Oligo- und Polymere, die weder in der Ölphase noch in der

15 Wasserphase der Öl-in-Wasser-Emulsion löslich sind und an die Grenzfläche zwischen den Öltröpfchen und der Wasserphase wandern. Dort bilden sie im Verlauf der weiteren Polymerisation das Wandmaterial, das schließlich das hydrophobe Material als Kern der Mikrokapseln umhüllt.

20

Zur Ausbildung einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion werden in der Regel Schutzkolloide und/oder Emulgatoren verwendet. Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyr-

25 rolidon und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohole und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate. Daneben sind auch Gelatine, Gummi arabicum, Xanthangummi, Alginate, Pectine, abgebaute Stärken und Kasein einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung ionischer Schutzkolloide. Als ionische Schutzkolloide lassen sich

30 Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige wasserlösliche Polymere mit einem Gehalt an Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfopropylmethacrylat, sowie Polymerisate von N-(Sulfoethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäuren und Formaldehyd anführen. Die Schutzkolloide werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion, zugesetzt. Die als ionische Schutzkolloide verwendeten Polymerisate haben vorzugsweise mittlere Molmassen von 500

35 bis 1 000 000, vorzugsweise 1000 bis 500 000.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Hierfür können alle üblichen Peroxo- und Azoverbindungen in den üblicherweise ingesetz-

45 ten Mengen, z.B. von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu polymerisierenden Monomere, verwendet werden. Bevorzugt sind solche Polymerisationsinitiatoren, die in der Ölphase oder

in den Monomeren löslich sind. Beispiele dafür sind t-Butylperoxyneodecanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Amylperoxypivalat, Dilaurylperoxid, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und dergleichen.

- 5 Die Polymerisation der Öl-in-Wasser-Emulsion wird üblicherweise bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 90°C, durchgeführt. Üblicherweise wird die Polymerisation bei Normaldruck vorgenommen, kann jedoch auch bei vermindertem oder erhöhtem Druck erfolgen, z.B. im Bereich von 0,5 bis 20 bar. Zweckmäßigerweise geht
10 man so vor, dass man eine Mischung aus Wasser, Schutzkolloid und/oder Emulgatoren, hydrophoben Materialien, Polymerisationsinitiatoren und Monomeren mit einem schnellaufenden Dispergator auf die gewünschte Tröpfchengröße des hydrophoben Materials emulgiert und die stabile Emulsion unter Rühren auf die Zerfallstemperatur des
15 Polymerisationsinitiators erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch die Wahl der Temperatur und der Menge des Polymerisationsinitiators in bekannter Weise gesteuert werden. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch weitere Zeit, z.B. 2 bis
20 6 Stunden lang fort, um den Umsatz der Monomeren zu vervollständigen.

- Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht. Dies geschieht mit Hilfe eines Programms mit ansteigender Temperatur. Die gesamte Polymerisationszeit kann zu diesem Zweck in 2 oder mehr Perioden unterteilt werden. Die erste Polymerisationsperiode ist durch einen langsamen Zerfall des Polymerisationsinitiators
25 gekennzeichnet. In der zweiten Polymerisationsperiode und gegebenenfalls weiteren Polymerisationsperioden wird die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht, um den Zerfall der Polymerisationsinitiatoren zu beschleunigen. Die Temperatur kann in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich in linearer oder
30 nichtlinearer Weise erhöht werden. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Ende der Polymerisation kann bis zu 50°C betragen. Im Allgemeinen beträgt diese Differenz 3 bis 40°C, vorzugsweise 3 bis 30°C.

- 40 Die nach der vorstehend geschilderten Vorgehensweise erhaltenen Mikrokapseldispersionen können anschließend in üblicher Weise sprühgetrocknet werden. Zur Erleichterung der Redispergierung der sprühgetrockneten Mikrokapseln können den Dispersionen vor der Sprühtrocknung gegebenenfalls zusätzliche Mengen an Emulgator
45 und/oder Schutzkolloid zugegeben werden. Geeignete Emulgatoren beziehungsweise Schutzkolloide sind die vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung der Mikrokapseldispersion genannten. Im

15

Allgemeinen wird die wässrige Mikrokapseldispersion in einem Warmluftstrom zerstäubt, der im Gleich- oder Gegenstrom, vorzugsweise im Gleichstrom, mit dem Sprühnebel geführt wird. Die Eingangstemperatur des Warmluftstroms liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und die Ausgangstemperatur des Luftstroms liegt im Allgemeinen im Bereich von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 80°C. Das Versprühen der wässrigen Mikrokapsелемulsion kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Die flüssigen oder sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen können zur Formulierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.

15

Durch die Mikroverkapselung werden die Duft- und Riechstoffe vor unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel und vor vorzeitiger Verflüchtigung geschützt. Die Freisetzung der Duft- und Riechstoffe aus den Mikrokapseln wird bei den erfindungsgemäßen Mikrokapseln durch eine pH-Änderung induziert. Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels enthält eine sprühgetrocknete erfindungsgemäße basenlabile Mikrokapselzubereitung zusammen mit einer festen wasserlöslichen Base oder eine sprühgetrocknete säurelabile Mikrokapselzubereitung zusammen mit einer festen wasserlöslichen Säure. Im trockenen Zustand findet keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen der Säure oder Base und den Mikrokapseln statt. Beim Auflösungsvorgang des Wasch- oder Reinigungsmittels in Wasser wird die Säure oder Base gelöst, und die wässrige Lösung solubilisiert beziehungsweise destabilisiert die Kapselhüllen der Mikrokapseln, die auf diese Weise ihren Inhalt mehr oder weniger schnell freisetzen. Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels ist ein flüssiges Mittel, das eine erfindungsgemäße Mikrokapselzubereitung in einem flüssigen Medium enthält, welches beim Verdünnen mit Wasser eine pH-Änderung erfährt. Eine pH-Änderung beim Auflösen oder Verdünnen des Wasch- oder Reinigungsmittels kann bisweilen durch die auf der Wasserhärte beruhende Basizität des Leitungswassers erfolgen. Im Allgemeinen ist eine pH-Änderung um wenigstens 0,5, vorzugsweise wenigstens 1,0, besonders bevorzugt wenigstens 1,5 pH-Einheiten ausreichend zur Destabilisierung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben den erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen in der Regel weitere übliche Bestandteile. Zu den üblichen Bestandteilen von Waschmitteln

16

für Textilien zählen unter anderem Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen (Builder), d.h. anorganische Builder und/oder organische Cobuilder, Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside. Weitere Hilfs- und Begleitstoffe sind

5 Stellmittel, Komplexbildner, Phosphate, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Bleichkatalysatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, unverkapselte Parfümöle, Schaumregulatoren und aktivierende Substanzen. Die

10 Auswahl geeigneter Hilfsstoffe liegt im Rahmen des Fachwissens des Fachmanns. Zu den Waschmitteln zählen vorliegend auch Textilnachbehandlungsmittel, wie Weichspüler sowie imprägnierte Vliese, die mit der feuchten Wäsche in den Wäschetrockner eingelegt werden und Zusätze, die bei der Wäsche getrennt vom Waschmittel zu-

15 gesetzt werden.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

20

Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise

25 gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 0 038 591, EP-A 0 021 491, EP-A 0 087 035, US 4,604,224, GB-A 20 13 259, EP-A 0 522 726, EP-A 0 384 070 und

WO-A-94/24 251.

30

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-

35 salze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talgfettalkoholsulfat.

40

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxy-

45 lierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) beziehungsweise deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂-, vorzugsweise

einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- oder bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS).

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Salze sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium- und Lithium- und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vor-

18

zugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine andere Klasse nicht-ionischer Tenside sind N-Alkylglucamide.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel mit 3
5 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

10

C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkylenbernsteinsäuren mit C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkylen-Resten;

15

C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharose-mono-, -di- und -tricarbonsäure;

20 Aminopolycarboxylate wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Serindiessigsäure;

Salze von Phosphonsäuren wie z.B. Hydroxyethandiphosphonsäure,
25 Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonat).

Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

30

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als
35 Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%
aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis 60 Gew.-%
aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

40

einpolymerisiert enthalten sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet.
45 Bevorzugt ist Maleinsäure.

19

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

5

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäure, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

10

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

15

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US 3,887,806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

20

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Co-builder vorzugsweise:

25 Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, insbesondere bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 10000 bis 150000;

30 Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis 35 80:20 variieren kann, und besonders bevorzugt

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis

20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis 40 90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

45

20

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

5

Pfropfpolymeren ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US 5,227,446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, sind ebenfalls als organische Co-builder geeignet.

10

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95

15 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesät-

20 tigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure
25 oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu M_w = 5000 wie z.B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethyleno-
30 xid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- beziehungsweise Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere, alkoxylierte ein- oder mehrwertige C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US 4,746,456.

35 Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute beziehungsweise abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere bezogen auf die Pfropfkompone-
40 te bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

Polyglyoxylsäuren als organische Co-builder sind beispielsweise beschrieben in EP-B 0 001 004, US 5,399,286, DE-A 41 06 355 und
45 EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

21

Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise bekannt aus EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 0 581 452.

- 5 Vorzugsweise verwendet man als organische Cobuilder auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellt, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren beziehungsweise mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

- Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen als organische Cobuilder sind z.B. 15 bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bei zu 10000, vorzugsweise bis zu 5000.

- Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren 20 für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

- 25 Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure. Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US 3,557,039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984, 30 EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 und US-A 5,142,020.

- Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfpf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A 37 11 299, 35 US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

- Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und 40 Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinylloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15000 bis 100 000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287, 45 DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

22

Geeignete Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Parfume und Geruchsstoffe enthaltenden Mikrokapseln werden vorzugsweise in pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln sowie in Waschmitteltabletten eingesetzt. Dabei kann es sich um klassische Vollwaschmittel oder konzentrierte beziehungsweise kompaktierte Waschmittel handeln.
- 10 Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges (Voll)Waschmittel, das Parfume und Geruchsstoffe in Mikrokapseln enthält, kann beispielsweise die nachstehende Zusammensetzung aufweisen:
- 15 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids, wobei vorzugsweise maximal 8 Gew.-% LAS, besonders bevorzugt maximal 4 Gew.-% LAS in der Waschmittelformulierung enthalten sind,
- 20 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines
- 25 organischen Cobuilders,
- 0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Perborat oder Percarbonat,
- 30 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% erfindungsgemäße Mikrokapseln,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5 Gew.-% eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,
- 35 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% andere Waschmittelenzyme,
- 40 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eines Soil-Release-Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,
- ad 100% übliche Hilfsstoffe und Wasser.
- 45

23

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1200, insbesondere 500 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

5

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können in Form eines Hand- oder Maschinengeschirrspülmittels, Shampoos, Badezusätzen, Allzweckreiniger für nicht-textile Oberflächen, z.B. aus Metall, lackiertem Holz oder Kunststoff, oder Reinigungsmittel für keramische

- 10 Erzeugnisse, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln vorliegen. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten neben der Mikrokapselzubereitung üblicherweise Tenside, z.B. anionische oder nichtionische Tenside, Solubilisatoren, polymere Reinigungsverstärker, Farbstoffe, nichtverkapselte Duftstoffe und andere übliche Zusatz-
- 15 stoffe enthalten. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in HAPPI, Juni 1988, S. 78 (B. Milwidsky).

Reinigungsmittel können flüssig, pastös, schaumförmig oder fest formuliert werden. Beispielsweise werden maschinelle Geschirr-

- 20 spülmittel meist als Pulver, Granulat oder Tablette formuliert. Pulverförmige Formulierungen findet man auch bei abrasiven Scheuermitteln.

Üblicherweise werden die Mittel in Form wässriger Konzentrate in

25 den Handel gebracht, die unverdünnt oder verdünnt angewendet werden.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Mikrokapseln für Reinigungsmittelformulierungen, die pulver-, granulat- oder tablettenförmig sind oder die flüssig bzw. pastös sind und erst beim Verdünnen mit Wasser zu einer säure- oder alkali-induzierten Öffnung der Mikrokapseln führen.

- 35 Typische Beispiele für anionische Tenside, die in Reinigungsmitteln zur Anwendung gelangen sind:

Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate,

40 Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionate, Sarkosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkyl(ether)phosphate, Hydroxyalkylsarkosinate;

45

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind:

Fettsäureamidpolyglycolether, Fett- und Oxoalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

10

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester (Esterquats).

15 Typische Beispiele für amphotere beziehungsweise zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Eine Übersicht über geeignete Tenside findet sich beispielsweise in J. Falbe (Hrsg.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin 1987, S.54-124. Als Tenside für Reinigungsformulierungen kommen auch die vorstehend für Waschmittel beschriebenen Tenside in Betracht. Die Tenside sind in Mengen von 2,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt, enthalten. Üblicherweise handelt es sich bei den Reinigungsmitteln um wässrige Lösungen mit einem Aktivsubstanzgehalt von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Gerüstsubstanzen (Builder): Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden als Builder in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere anorganische und/oder organische Komplexbildner verwendet, die vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Aminsalze und insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze vorliegen. Zur Anwendung in Reinigerformulierungen kommen auch alle vorgehend für Waschmittel beschriebenen Builder und Cobuilder in Betracht. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide.

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich neben Polyphosphaten Zeolithe, Bicarbonate, Borate, Silicate oder Orthophosphate der Alkalimetalle.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diaminessigsäure und Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und

25

Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylenphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure 5 und Acrylsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-diphosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,2-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Methylamino- oder Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure).

10

- Als Beispiele für N- oder P-freie Polycarbonsäuren oder deren Salze als Builder werden vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, Carboxylgruppen-enthaltende Verbindungen vorgeschlagen. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexie- 15 rungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z.B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und deren Gemische.
- 20 Reinigungsverstärker können ausgewählt werden aus der Gruppe, die von wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenglycol und Carboxymethylcellulose gebildet wird.
- 25 pH-Wert-Regulatoren: Da viele Reinigungsmittel für den Haushalt im Allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d.h. ihre wäßrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Wasser oder wäßriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugs- 30 weise 7,0 bis 9,5 aufweisen, kann zur Regulierung des pH-Wertes ein Zusatz saurer beziehungsweise alkalischer Komponenten erforderlich sein.

- Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische oder organische 35 Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate oder Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder deren Gemische.
- 40 Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler, wie beispielsweise niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere Ethanol), Alkylarylsulfonate (insbesondere Toluol-, Xylol- und/oder Cumolsulfonat) und niedere Alkylsulfate (insbesondere Octyl- und 2-Ethylhexylsulfat). Als Lösungsvermittler 45 sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwendbar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75°C, wie beispielsweise Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwer-

26

tigen Alkoholen, insbesondere Butyldiglycol, sowie die Partialether aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen C₁- bis C₆-Alkoholen.

- 5 Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methylethylketon sowie aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder Terpenalkohole in Betracht. Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler kann 1:0 bis 5:1, 10 vorzugsweise 1,5:1 bis 3,5:1 betragen.

- Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglycolethern mit Molgewichten bis etwa 600 oder Oligoglycerringemische. Zur Verdickung kommt ferner ein Zusatz von Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und/oder Magnesiumchlorid in Betracht. Außerdem können die beanspruchten Mittel Zusätze an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmittel, etc. enthalten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können außerdem in folgenden Erzeugnissen zur Anwendung gelangen: Spül- und Nachbehandlungsmittel für Textilien, Leder, Holz und Böden mit Fliesen, Steinzeug, Linoleum oder PVC-Belägen, Reinigungsmittel für Teppichböden und Teppiche sowie Polstermöbel.

- 25 Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1:

30

Eine Mischung aus

- | | | |
|----|--------|--|
| | 499 g | Wasser |
| | 12,5 g | Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres Molekulargewicht 128000) |
| 35 | 12,5 g | Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90 |
| | 75 g | Paraffinöl |
| | 75 g | Parfümöl (Tannenduft) |
| | 4 g | Methylmethacrylat |
| | 3,5 g | Methacrylsäureanhydrid |
| 40 | 0,1 g | t-Butylperpivalat |

- wird bei Raumtemperatur mit einem schnellaufenden Zahnscheibenrührer bei 5500 Upm 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von 1 bis 10 µm Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf 59°C aufgeheizt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb von einer Stunde auf 63°C und innerhalb von wei-

27

teren 3 h auf 80°C erhöht. Anschließend wird abgekühlt. Die meisten Mikrokapseln besitzen einen Durchmesser von 2 bis 8 µm, einige wenige bis 20 µm.

- 5 Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und getrocknet. Die Glasplatte riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Diese Glasplatte wird anschließend für 10 Minuten in Wasser getaucht, das mit verdünnter Natronlauge auf pH 10 eingestellt wurde. Die Mikrokapseln haben sich dabei aufgelöst und den Inhalt zum Teil ins Wasser freigegeben und die Glasplatte mit dem Mikrokapselfilm riecht stark nach Tannenduft.

Beispiel 2:

15 Eine Mischung aus

	512 g	Wasser
	6 g	Phenolsulfonsäurekondensat
	8 g	Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
	236 g	Paraffinöl
20	200 g	Tannenduftmischung
	45,3 g	Methylmethacrylat
	39,7 g	Diethylaminoethylmethacrylat
	0,63 g	Azobisisobutyronitril
	0,92 g	Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat

25

- wird bei Raumtemperatur mit einem schnellaufenden Zahnscheibenrührer bei 4500 Upm 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von 2 bis 15 µm Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf 30 60°C aufgeheizt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb von 20 Minuten auf 65°C erhöht und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird abgekühlt. Die meisten Mikrokapseln besitzen einen Durchmesser von 2 bis 15 µm, einige wenige bis 40 µm.

35

- Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel auf eine Polyesterfolie aufgezogen und getrocknet. Die Folie riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Diese Folie wird anschließend für 10 Minuten in 2%ige Ameisensäure getaucht. Die Mikrokapseln haben sich dabei 40 aufgelöst und den Inhalt zum Teil freigegeben und die Folie mit dem Mikrokapselfilm riecht stark nach Tannenduft.

Patentansprüche

- 5 1. Mikrokapselfzubereitung, enthaltend Mikrokapselfn mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält.
- 10 2. Mikrokapselfzubereitung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den kationogenen Monomeren um Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder Aminoalkyl(meth)acrylamide handelt.
- 15 3. Mikrokapselfzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit sauer hydrolysierbarer Bindung um Alkylenbis(meth)acrylamide handelt.
- 20 4. Mikrokapselfzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst.
- 25 5. Mikrokapselfzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen unter Bleichaktivatoren, Schaumdämpfern, optischen Aufhellern und Enzymen ausgewählten Bestandteil umfasst.
- 30 6. Mikrokapselfzubereitung, enthaltend Mikrokapselfn mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält.
- 35 7. Mikrokapselfzubereitung nach Anspruch 6, wobei es sich bei den anionogenen Monomeren um ethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Monocarbonsäuren oder C₄-C₆-Dicarbonsäuren oder Halbestere oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter C₄-C₆-Dicarbonsäuren handelt.
- 40 45

29

8. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 6 oder 7, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit basisch hydrolysierbarer Bindung um Anhydride monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren handelt.
- 5 9. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in sprühgetrockneter Form.
- 10 10. Verwendung einer Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Waschmitteln für Textilien und Reinigungsmitteln für nicht-textile Oberflächen, die Haut oder Haare.
- 15 11. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form enthält entweder
- 20 (i) wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist; oder
- 25 (ii) wenigstens 1 Gew.-% kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist.
- 30 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, außerdem enthaltend wenigstens einen Bestandteil, der ausgewählt ist unter Tensiden und/oder Gerüstsubstanzen.
- 35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/06458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C11D B01J A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 August 1999 (1999-08-06) page 10, line 23 - line 27; claims 1,5,6; example 1 ---	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1 August 1972 (1972-08-01) claims 1-6; examples 1-5,8,10,15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18 August 1978 (1978-08-18) abstract --- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2000

Date of mailing of the international search report

10/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06458

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; LANGLEY JOHN GRAHAM (GB); MISTRY KISHOR KUMAR) 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1-9; examples ---	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29 June 1976 (1976-06-29) column 2, line 45 - line 65 claims 1,6; examples 8,10,17,18,32 column 4, line 10 - line 15 ---	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31 October 1991 (1991-10-31) page 36, line 1 - line 5; example 8; tables A,C ---	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12 June 1974 (1974-06-12) claims; examples ---	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5 January 1995 (1995-01-05) cited in the application page 5, line 44 - line 48; claims 1-5; examples page 5, line 61 - line 64 -----	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2774390 A	06-08-1999	AU 2170399 A	16-08-1999
		WO 9938946 A	05-08-1999
US 3681248 A	01-08-1972	US 3772215 A	13-11-1973
		JP 51006726 B	02-03-1976
		JP 53039275 B	20-10-1978
		US 3576760 A	27-04-1971
		US 3660071 A	02-05-1972
JP 53094274 A	18-08-1978	NONE	
WO 9724178 A	10-07-1997	AU 1203797 A	28-07-1997
US 3966902 A	29-06-1976	US 3886125 A	27-05-1975
WO 9115947 A	31-10-1991	US 5073296 A	17-12-1991
		US 5084208 A	28-01-1992
		US 5169622 A	08-12-1992
		US 5169623 A	08-12-1992
		AU 636743 B	06-05-1993
		AU 7565391 A	11-11-1991
		CA 2080014 A	18-10-1991
		DE 69124093 D	20-02-1997
		DE 69124093 T	03-07-1997
		EP 0524973 A	03-02-1993
		JP 3057098 B	26-06-2000
		US 5130121 A	14-07-1992
		US 5252324 A	12-10-1993
		US 5252325 A	12-10-1993
DE 2360384 A	12-06-1974	CH 594444 A	13-01-1978
		AR 199710 A	23-09-1974
		AU 6297773 A	29-05-1975
		BE 808034 A	15-03-1974
		DD 110181 A	12-12-1974
		ES 420930 A	01-04-1976
		FR 2208716 A	28-06-1974
		GB 1436355 A	19-05-1976
		JP 49086525 A	19-08-1974
		NL 7316576 A	06-06-1974
		SU 529804 A	25-09-1976
		US 4021364 A	03-05-1977
		ZA 7309171 A	27-11-1974
DE 4321205 A	05-01-1995	FR 2706784 A	30-12-1994
		GB 2280164 A, B	25-01-1995
		JP 7144126 A	06-06-1995
		US 5596051 A	21-01-1997

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 00/06458

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C11D B01J A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6. August 1999 (1999-08-06) Seite 10, Zeile 23 - Zeile 27; Ansprüche 1,5,6; Beispiel 1 ---	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5,8,10,15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18. August 1978 (1978-08-18) Zusammenfassung --- -/-	1,2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; LANGLEY JOHN GRAHAM (GB); MISTRY KISHOR KUMAR) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-9; Beispiele ----	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29. Juni 1976 (1976-06-29) Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 65 Ansprüche 1,6; Beispiele 8,10,17,18,32 Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 15 ----	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31. Oktober 1991 (1991-10-31) Seite 36, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiel 8; Tabellen A,C ----	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12. Juni 1974 (1974-06-12) Ansprüche; Beispiele ----	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5. Januar 1995 (1995-01-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 44 - Zeile 48; Ansprüche 1-5; Beispiele Seite 5, Zeile 61 - Zeile 64 -----	6-9

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 00/06458

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2774390 A	06-08-1999	AU 2170399 A WO 9938946 A	16-08-1999 05-08-1999
US 3681248 A	01-08-1972	US 3772215 A JP 51006726 B JP 53039275 B US 3576760 A US 3660071 A	13-11-1973 02-03-1976 20-10-1978 27-04-1971 02-05-1972
JP 53094274 A	18-08-1978	KEINE	
WO 9724178 A	10-07-1997	AU 1203797 A	28-07-1997
US 3966902 A	29-06-1976	US 3886125 A	27-05-1975
WO 9115947 A	31-10-1991	US 5073296 A US 5084208 A US 5169622 A US 5169623 A AU 636743 B AU 7565391 A CA 2080014 A DE 69124093 D DE 69124093 T EP 0524973 A JP 3057098 B US 5130121 A US 5252324 A US 5252325 A	17-12-1991 28-01-1992 08-12-1992 08-12-1992 06-05-1993 11-11-1991 18-10-1991 20-02-1997 03-07-1997 03-02-1993 26-06-2000 14-07-1992 12-10-1993 12-10-1993
DE 2360384 A	12-06-1974	CH 594444 A AR 199710 A AU 6297773 A BE 808034 A DD 110181 A ES 420930 A FR 2208716 A GB 1436355 A JP 49086525 A NL 7316576 A SU 529804 A US 4021364 A ZA 7309171 A	13-01-1978 23-09-1974 29-05-1975 15-03-1974 12-12-1974 01-04-1976 28-06-1974 19-05-1976 19-08-1974 06-06-1974 25-09-1976 03-05-1977 27-11-1974
DE 4321205 A	05-01-1995	FR 2706784 A GB 2280164 A, B JP 7144126 A US 5596051 A	30-12-1994 25-01-1995 06-06-1995 21-01-1997

11

12